



TITLE:

HOMO-LUMO概念の誕生: フロンティア軌道理論は化学に何をもたらしたか

AUTHOR(S):

田中, 一義

CITATION:

田中, 一義. HOMO-LUMO概念の誕生: フロンティア軌道理論は化学に何をもたらしたか. 化学 2011, 66(11): 26-29

ISSUE DATE:

2011-11

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/193750>

RIGHT:

© 化学同人; 出版社の許可を得て登録しています.

特集 化学 温故知新

福井謙一先生ノーベル化学賞受賞 30 周年

HOMO-LUMO 概念の誕生

—— フロンティア軌道理論は 化学に何をもたらしたか

田中一義

京都大学大学院工学研究科



写真 1 福井謙一博士 (1918-1998)

福井謙一博士が 1952 年に発表し、1981 年ノーベル化学賞に輝いたフロンティア軌道理論。この HOMO-LUMO の概念はどのように成立し、また現在の化学にどのような影響を与えているだろうか。

早いもので、あれから 30 年が経った。福井謙一博士が「化学反応の理論的解明」によって日本ではじめてノーベル化学賞を受けられた 1981 年からの年月である。福井博士は 1938 年に京大工学部の工業化学科に入学した純粋に化学の学生でありながら、ほぼ独学で量子力学を勉強し、化学のなかに量子力学的な論理を導入してフロンティア軌道理論を打ち立てられたことをご存じの方も多だろう。

筆者はたまたま石油化学科の福井博士の研究室（炭化水素物理化学講座）に身を置いた（もちろん不肖の）弟子である。30 年経った今、それなりにあらためて考えてみると、福井

たなか・かずよし ● 京都大学大学院工学研究科教授。1978 年京都大学大学院工学研究科石油化学専攻博士課程修了、工学研究科分子工学専攻、＜最近のおもなテーマ＞量子機能材料、分子ナノ工学、＜趣味＞（最近）昼寝と読書

博士は単に好きだからという理由で量子力学を勉強され、それを使って「なんとなく」フロンティア軌道理論を打ち立てられただけとは到底思えない。そこには何か強いモチベーションがあったことを思わせる。これは興味深い点であり、福井博士の考え方のルーツを理解するうえで最も重要なポイントになるだろう。また、ここからフロンティア軌道理論のもつ意味の本質も見えてくるかもしれない。

フロンティア軌道理論誕生の背景

福井博士が学部卒業研究で取り上げたものは、五塩化アンチモンとの反応性の違いを利用したイソパラフィンの分析であった¹⁾。この研究によって、まず炭化水素をごく身近に感じられたのが伏線の第一であろう。このようにして 1941 年に工業化学科を卒業後、大学院に進学されたが、これとほぼ同時期から陸軍短期現役将校も兼務され、府中の陸軍燃料研究所（陸燃）へ配属された。

第二の伏線になるこの陸燃での研究は、オクタン価の高

フロンティア軌道理論と HOMO-LUMO 概念

求電子剤には、電子によって占有されている分子軌道のうち、最もエネルギーの高い軌道（HOMO；highest occupied molecular orbital, 最高被占分子軌道）の最も確率密度の高い部分が反応点となり、求核剤には、電子によって占有されていない分子軌道のうち最もエネルギーの低い軌道（LUMO；lowest unoccupied molecular orbital, 最低空分子軌道）の最も確率密度の高い部分が反応点となるという理論。HOMO と LUMO を合わせてフロンティア軌道という。その後、より一般的なかたちに拡張されている。

「反応に主として関与するのはフロンティア軌道（HOMO-LUMO）である」という福井博士の提唱した概念は、反応選択性や電子移動などを含む化学現象に対して明瞭な説明を与えた。

HOMO-LUMO 概念の誕生

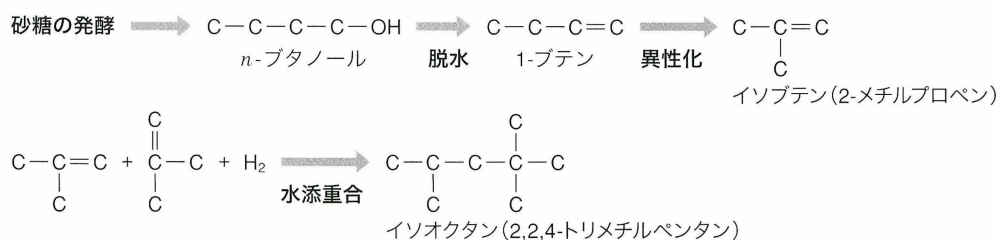


図1 n -ブタノールから 2,2,4-トリメチルペンタン (イソオクタン) への合成ルート
 簡略化した炭素骨格だけを表している。

い航空燃料をつくるために必要なイソパラフィンを n -ブタノールから合成するものであった。これは、アンチノック性が高いオクタン価 100 のイソオクタン (2,2,4-トリメチルペンタン) を目指す重合ガソリンの研究である。別のいい方をすると、枝分かれの多いパラフィンの合成が目的である。その道筋は、図 1 のように砂糖を発酵させてつくった n -ブタノールを脱水して 1-ブテンをつくり、さらにこれを異性化させてイソブテン (2-メチルプロペン) とし、この分子からイソオクタンを水添重合反応でつくる研究である。実際には、異性化が完全に起こらず直鎖状 (ノルマル) のブテンが残っているために、オクタン価は 100 よりも少し下がる。

このイソパラフィンの合成反応過程での異性化は、今からいえばシグマトロピー転位反応に当たる。このときの研究を通じて、福井博士はますます炭化水素に対する興味を深められたのではなかろうか。炭化水素というのは比較的味ともいえる化学物質であり、アミノ基やカルボキシ基のように「派手な」官能基が付いていないため、化学反応の特徴が掴みにくい面がある。しかし実はこのことが、フロンティア軌道理論の価値を際立たせることにつながるのである。

ちなみにこのイソパラフィン合成の研究は成功し、岩国の陸軍燃料廠で工業化されるところまで行ったが、終戦も近く、大量製造の実現はなかったそうである。

フロンティア軌道理論の誕生

戦後の研究を開始された福井博士は、当時隆盛していたイギリスの Sir R. Robinson や C. K. Ingold による有機電子論を使うことでは説明できない化学反応があることに着目された。これはとくに π 共役系炭化水素に対する反応で顕著に現れた。簡単な例を図 2 (a) にあげよう。ナフタレンに対する求電子置換反応は、実験的には 1 位の炭素原子に対して優先的に反応が起こることがわかっている。しかし、有機電子論では 1 位と 2 位との電子密度の差がないため、同等に

反応が起こるとしかいえない。福井博士は、量子力学を利用してこれを説明したいと強く思われたのである。

ところで、量子力学に基づいてちゃんとした計算を行っても、全電子密度を考えたときには、図 2 (b) のように 1 位と 2 位の差はでない。そしてここから福井博士の本領発揮となる。炭化水素では全電子密度を相手にすると、妖怪「のっぺらぼう」のように特徴がわからなくなるが、最もエネルギーの高い分子軌道 (最高被占分子軌道, HOMO) にある電子だけが重要な役割を果たすと考えればよいのではないかと、つまり図 2 (a) でいうと、 NO_2^+ はナフタレンの「HOMO にある電子」を狙って近づくはずということであった。そこでナフタレンの HOMO を計算してみると図 2 (c) のような「ふくれかた」になり、確かに HOMO にある電子は 1 位の炭素原子に存在する確率が大きいことがわかった。つまり、のっぺらぼ

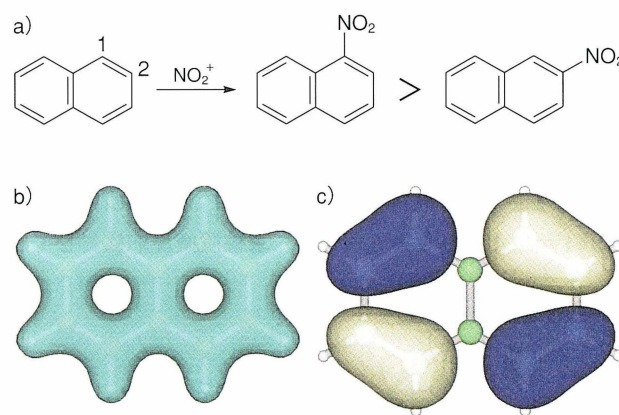


図2 ナフタレンの求電子置換反応

a) NO_2^+ による求電子置換反応は 1 位に優先的に起こる。b) ナフタレンの全電子密度。1 位と 2 位の炭素原子の電子密度は同じ大きさを示す。c) ナフタレンの HOMO のパターンを上から見たもの。HOMO は π 性であって、1 位の炭素原子での波動関数の「ふくれかた」が大きい。HOMO のふくれかたが大きいと、HOMO の電子密度 (= 波動関数の二乗) も大きくなる。色の違いは波動関数の符号のそれを表す。b), c) の計算は筆者の研究室の笛野博之博士が Hartree-Fock/STO-6G により行った。

特集 化学 温故知新

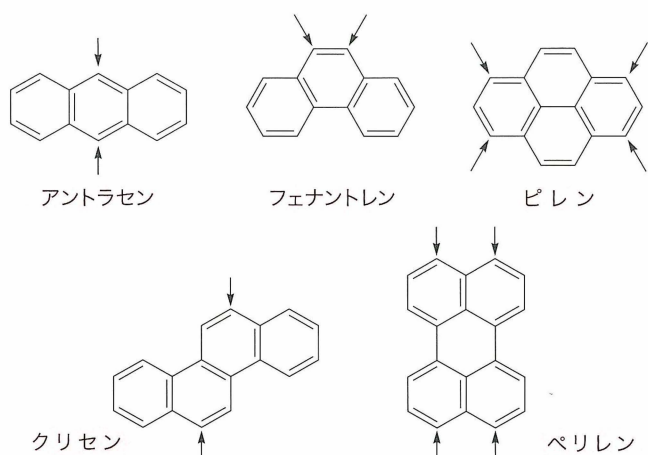


図3 文献1で扱われた π 共役系炭化水素の例
HOMOの電子密度が大きいサイトを矢印で示してある。

うが顔を現して、この反応の選択性が説明できたことになる。ほかにも図3に示すような π 共役系炭化水素のHOMOについて調べてみたところ、同様にこれらの求電子置換反応の選択性が説明できた。

この考えかたは、反応にとって有効な軌道だけの弁別を行うという点で、たいへん重要な意味を含んでいる。しかし一方で、たとえばバケツに入れた水の水面部分がほかからの影響を最も受けやすいということに当たり、きわめて自然なものでもある。また金属などに対する固体物理学でも、このバケツの水面のように、最も高いエネルギーをもつ（つまり最も不安定な）電子が伝導キャリアとしてよく動くと考えられることと相通じるものでもある。福井博士のこの着想と計算による検討結果の第1報は、1952年にアメリカの化学物理学の学術誌に発表された²⁾。このときはHOMOにある電子のことをフロンティア電子と呼んだが、さらに研究を進めて1954年にだされた第2報では、求核置換反応に対しては

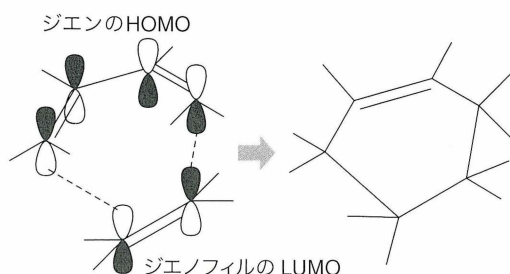


図4 フロンティア軌道理論によるDiels-Alder反応の説明
ここではブタジエンをジエン、エチレンをジエノフィルと呼んでいる。これらのHOMO-LUMOの符号が合っていて、同じ色の部分が相互作用をしていることが重要。

最低空分子軌道（LUMO）のふくれかたが大きいサイトが重要であることもわかった³⁾。こうして、HOMOとLUMOを合わせてフロンティア軌道と呼ぶようになり、化学反応を扱うためのフロンティア軌道理論の確立が始まる。

ノーベル化学賞に至る軌跡

さらに福井博士は1964年に立体選択反応についての第1報⁴⁾を発表される。この論文は「軌道対称性と選択則」と題するもので、Woodward-Hoffmann則の一連の論文⁵⁾がでる前年である。図4はフロンティア軌道理論による、Diels-Alder反応の説明である。以上の二つの論文^{2,4)}は、 π 電子および σ 電子がかかわる化学反応を説明する理論の根幹をなすものとして、最も重要な位置を占める。

余談であるが、福井博士は上記のHoffmann氏から一つの重要な影響を受けておられると思う。それは「軌道の絵を見せる」こと、今日的な言葉でいえば「可視化」である。これが実験化学者にどれほどアピールするかということを福井博士はすぐに見抜かれ、1960年代後半の論文からは軌道の絵がかなり現れてくる。1952年の第1報からしばらくは数式が多い論文が続いたために、おそらく実験化学者はあまり論文を読みたいという気持ちにはならなかったと思われる。

1970年に発表された、化学反応経路に関する「極限的反応座標理論」の第1報⁶⁾、およびノーベル化学賞受賞の直前にだされた、分子間の相互作用が始まったのちのフロンティア軌道の記述に関する「相互作用フロンティア軌道理論」の第1報⁷⁾も重要なものである。これらがすべて合わさったかたちで評価され、「化学反応の理論的解明」ということでストックホルムへの道が開かれたのではないだろうか。

フロンティア軌道理論の今日的な意味

「ものみなすべて電子移動」とはいいい過ぎかもしれないが、化学現象はなんらかの意味で必ず図5に示すような電子移動を伴っている。分子内でも分子間でも電子が移動するときには、それをだす軌道と受け取る軌道が必要であり、HOMOとLUMOはごく自然なかたちでそれにかかわってくる。

たとえば分子Aと分子Bのあいだに共有結合が生じる化学反応では、AとBのあいだに生じる新たな結合部分に必ず電子が溜まる。このとき図5(a)のように、AのHOMOからBのLUMOへ、あるいはBのHOMOからAのLUMOへと電子移動が起こることがその基本となる。どちらから電子がでるかについては、HOMO-LUMOのエネルギー差が小

HOMO-LUMO 概念の誕生

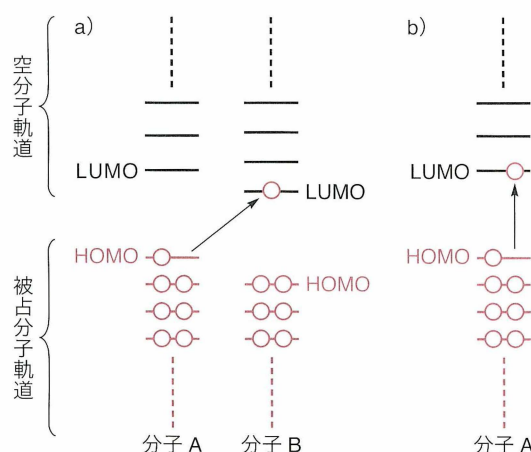


図5 代表的な HOMO-LUMO 間の電子移動
(HOMO-LUMO 相互作用ともいう)

a) 分子 A から分子 B への電子移動。これによって共有結合生成や電荷移動錯体の生成が説明できる。b) 分子 A における励起。さらに電場がかかったときの分極では、HOMO に対して LUMO が混ざり、形状の歪んだ新しい軌道ができる。

さくなるほうの組合せから決まる。さらに図 5 (b) での分子の光励起における電子遷移や電場がかかったときの分極現象などにおいても、基本的には HOMO と LUMO がかわることになる。

このように見てくると、化学反応や分子物性だけに留まらず、分子エレクトロニクス、有機 EL、有機太陽電池、酵素反応、タンパク質の相互作用などにおいて見られる電子移動でも、HOMO-LUMO 間の電子の授受があることが容易にわかる。この意味でフロンティア軌道理論は、ごく自然に電子移動の説明のために普遍的な概念に移行しうるのである。今日、いろいろな分野の研究者が HOMO-LUMO 概念を使うようになっているのはおそらくこの普遍性のためであろう。

ひるがえって考えてみると、「伏線」の箇所でも触れたように福井博士は理論的な研究に加えて、実験というものもたいへん好きであった。筆者などの苦手とする有機化学の人名反応も非常によくご存じであったし、常に最新のアメリカ化学会誌 (*J. Am. Chem. Soc.*) の実験論文を読んでおられた。たいそうないい方で恐縮であるが、この面を理解しておかねば本当の意味で福井博士を知ったことにはならないと思える。

福井博士は、中学時代から読みはじめた漱石の作品がすべて好きであったと述懐されている。なかでもとくに『夢十夜』という、漱石の見た夢をつづった形式の短編小説を好んでお

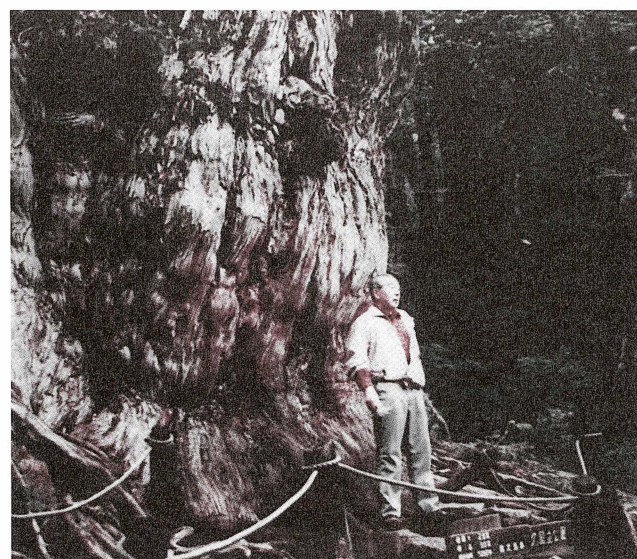


写真2 福井博士はアウトドア派でもあった
屋久島の縄文杉と (1991 年)。

られた。その第六夜の夢のなかで、運慶が仁王を彫っているところに漱石がでくわす場面がある。運慶があまりに巧み木材から仁王を彫り起こしているの、漱石が感嘆の声を上げたところ、同じ見物人の若い男 (これは運慶の分身かもしれない) が、「なに、あれは木材のなかにもともと埋まっている眉や鼻を、鑿と槌で掘りだすだけなのでまちがうはずがないよ」と漱石に教えてくれたということになっている。

これで夢のなかの漱石はひどく納得するのだが、福井博士はこの「やりとり」が終生気に入っておられたようである¹⁾。つまり、ムリな力を入れずに自然な所作によってあたりまえのようのでてきたものこそが、最も普遍性があるという悟りの境地のようなものであろうか。福井博士にとってのフロンティア軌道理論も、あるいはそのようなものであったのかもしれない。

参考文献

- 1) 福井謙一, 『学問の創造』 (朝日文庫), 朝日新聞社 (1987).
- 2) K. Fukui, T. Yonezawa, H. Shingu, *J. Chem. Phys.*, **20**, 722 (1952).
- 3) K. Fukui, T. Yonezawa, C. Nagata, H. Shingu, *ibid.*, **22**, 1433 (1954).
- 4) K. Fukui, in "Molecular Orbitals in Chemistry, Physics, and Biology," P.-O. Löwdin, B. Pullman, eds., Academic Press, New York (1964), p.513.
- 5) R. B. Woodward, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 395 (1965); R. Hoffmann, R. B. Woodward, *ibid.*, **87**, 2046 (1965); R. B. Woodward, R. Hoffmann, *ibid.*, **87**, 2511 (1965); R. Hoffmann, R. B. Woodward, *ibid.*, **87**, 4388 (1965).
- 6) K. Fukui, *J. Phys. Chem.*, **74**, 4161 (1970).
- 7) K. Fukui, N. Koga, H. Fujimoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 196 (1981).